

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333569

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/66

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 05-118419

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD.

(22)Date of filing : 20.05.1993

(72)Inventor : TOMIYAMA HIDEKI

### (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the charge and discharge cycle characteristic of an nonaqueous secondary battery by forming at least one of negative electrode active materials from a metal oxide, and forming the current collector of a negative electrode from a specified metal or its alloy within a specified thickness range.

CONSTITUTION: At least one of negative electrode active materials contained in the negative electrode of a secondary battery consisting of a positive electrode, the negative electrode and an electrolyte is formed of a metal oxide. The current collector of the negative electrode is formed of copper, nickel, titanium alloys thereof, or stainless steel having a thickness of 5-200 $\mu$ m, and thermally treated at a temperature of 100-500°C. As preferable metal oxide negative electrode active materials, lithium-contained transition metal oxides represented by  $\text{Li}e\text{MfOg}$  (M=at least one selected from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Wb, Mo, and W; e=0.7-3; f=1 or 2; g=1-5.5) which are obtained by baking are given.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the rechargeable battery which improved the charge-and-discharge property and raised safety.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a negative-electrode active material for lithium secondary batteries, although a lithium metal and a lithium alloy are typical, if they are used, into charge and discharge, a lithium metal will grow up to be arborescence and will carry out internal short-circuit, or the activity of the arborescence metal itself is high, and risk of igniting is entailed. On the other hand, it has come to put in practical use occlusion and nature material of a baked carbon which can be emitted for a lithium recently. Since conductivity has itself, a lithium metal will deposit on carbonaceous material in the case of a surcharge or boosting charge, and the fault of this carbonaceous material will deposit an arborescence metal after all. Although the method of lessening the amount of positive active materials and preventing a surcharge is adopted in order to avoid this, since the amount of the active material matter is limited, service capacity will be restricted by this method. Moreover, since carbonaceous material has comparatively small specific gravity, service capacity will be restricted in a double meaning called a low in the capacity per volume.

[0003] On the other hand, as negative-electrode active materials other than a lithium metal, a lithium alloy, or carbonaceous material Occlusion,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{LiTiS}_2$  which can be emitted (U.S. patent 983,476th), a lithium ion  $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_3$  (M= transition-metals U.S. patent 446,447th) which inserted the lithium electrochemically, The lithium compound of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JP,3-112070,A),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (JP,62-59412,B, JP,2-82447,A) and  $\text{LiO}_1.1\text{V}_2\text{O}_5$  (211,568 JP,63-210,028,A, this 63- 211,564, this 63-JP,1-294,364,A) which were compounded chemically,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$  JP,1-120,765,A), an iron oxide,  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cobalt oxide,  $\text{CoO}$  and  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JP,3-291,862,A) are known. A lithium metal cannot deposit easily due to a surcharge or boosting charge, and these negative-electrode active materials have safety higher than carbonaceous material.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is known well that the point that using aluminum as a material of the charge collector of an electrode is indicated by JP,4-52592,B, JP,52-16204,B, JP,55-69964,A, etc., and on the other hand it was excellent in corrosion resistance is suitable as a charge collector. However, when aluminum is used as a charge collector of the negative electrode containing the aforementioned negative-electrode active material, it will be alloyed by the current collection inside of the body as a lithium metal, without carrying out occlusion of the lithium ion into a negative-electrode active material at the time of charge (aluminum-lithium alloy). When repeat charge and discharge were performed, a charge collector will repeat the alloying <--> dissolution, as a result, the configuration of a charge collector collapsed, and there was a trouble referred to as cutting breaking out finally and becoming defective continuity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention was attained by the rechargeable battery characterized by the thing of the negative-electrode active material contained in this negative electrode which a kind consists of a metallic oxide at least, and the charge collector of a negative electrode consists of with a thickness [ 5-200micro ] copper, nickel, titanium, or those alloys about the rechargeable battery which consists of a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte.

[0006] Although there are Zn, nickel, Sn, aluminum, etc. as a desirable metal alloyed with copper although copper or its alloy is mentioned as one of the quality of the materials of the negative-electrode charge collector used by this invention, you may add Fe, P, Pb, Mn, Ti, Cr, Si, As, etc. to others a little. Titanium or its alloy is mentioned as one more of the quality of the materials of the negative-electrode charge collector used by this invention. Since the oxide film of titanium is stable, to oxidizing quality environment, it is completely corrosion resistance and can prevent the dissolution at the time of \*\*\*\*\* in this embodiment, or an overdischarge. Moreover, in order to improve corrosion resistance further, you may use an alloy with Ta, Pd, Mo, nickel, or Zr. As a metal to alloy, there are aluminum, Cr, Sn, Fe, Si, Mn, Cu, V, other Bi, etc. Nickel or its alloy is mentioned as another quality of the material of the negative-electrode charge collector used by this invention. The oxide skin of nickel is precise, its protective action is large, and since it is excellent also in conductivity, it is desirable as a charge collector of this invention negative-electrode active material. The alloy which makes nickel a subject can also be used, for example, an alloy with Cu, Cr, Fe, Mo, Si, W, or Ta is desirable. Otherwise, an alloy with aluminum, Nb, Mn, Co, etc. is sufficient.

[0007] Stainless steel is mentioned as another quality of the material of the negative-electrode charge collector used by this invention. Stainless steel is Fe-Cr steel excellent in weatherability and corrosion resistance which contains chromium about 11%

or more. This alloy generates a passive-state coat very thin on the front face in the atmosphere, and subsequent corrosion is hardly produced. Stainless steel is classified into a martensite system, a ferrite system, austenite, ferrite austenite, and semi-austenite according to the metal texture. An austenitic stainless steel belongs to a Fe-Cr-nickel system or a Fe-Cr-Mn system, and shows an austenite texture, and it has high intensity and the outstanding ductility in the latus temperature requirement ranging from the low temperature to an elevated temperature. It becomes a nonmagnetic perfect austenite texture with the solution treatment which quenches from the temperature of about 1000 Centigrade or more, and the outstanding corrosion resistance and the maximum ductility are acquired. As desirable composition of the stainless steel used by this invention, SUS304 and SUS316 of JIS, SUS316L, SUS430, etc. are mentioned, for example. It is the austenitic stainless steel which contains desirable SUS316 and desirable Mo like SUS316L especially. The content of molybdenum is 1.7 to 4 % of the weight 6% of the weight in 1.2 7% of the weight from 1 preferably. The content of nickel is 10 to 15 % of the weight 16% of the weight in 9 18% of the weight from 8 preferably. The content of chromium is 16 to 19 % of the weight 20% of the weight in 15 26% of the weight from 11 preferably. When the combination of the content of nickel, chromium, and molybdenum is described in this order, they are 10 to 15 % of the weight, 16 to 19 % of the weight, and 1.7 to 4 % of the weight 6% of the weight in 1.2 7% of the weight from 1 preferably 9 to 16 % of the weight, and 15 to 20% of the weight 8 to 18 % of the weight, and 11 to 26% of the weight.

[0008] By the way, although using molybdenum content steel for JP,2-174078,A is indicated, this is used as an obturation board composition member, and completely differs from the charge collector in this invention. Moreover, this patent uses the metallic oxide as a negative-electrode active material, and this is substantially limited to 5 niobium oxides, and the lithium content transition-metals oxide obtained by baking of this invention is completely new, and differs from the composition of this invention also at this point.

[0009] What was heat-treated at the temperature of 100 degrees C or more as a means which raises a cycle property again is sufficient as the negative-electrode charge collector used by this invention, and the range of desirable heat treatment temperature is 100 degrees C - 300 degrees C, and is 150 degrees C - 250 degrees C still more preferably. Although heat treatment time changes with kinds of the configuration of an electrode, a size, or thermal treatment equipment, the desirable range is 1 minute - 24 hours, and is 1 minute - 18 hours still more preferably. moreover, heat treatment -- a negative electrode -- you may carry out in the state of the nakedness before painting a mixture, and may carry out in the state of the negative-electrode board after painting (sheet) By the way, although using for JP,60-195874,A the stainless steel annealed as a negative-electrode charge collector is indicated, annealing (annealing) is heat-treating more than a metaled transition temperature, and since the temperature requirement of this invention is below transition temperature, they completely differ.

[0010] With the charge collector stated by this invention, it can use also as the base material of an electrode, and a lead terminal. As a configuration of the charge collector in the case of using as a base material of an electrode, the shape of the shape of the shape of a foil and an expanded metal and a punching metal, the shape of a foaming metal, and \*\*\*\* are desirable, and is a foil-like most preferably. In order that the thickness of the charge collector used for this invention may raise the fill of an active material, the thinner one is good and 5micro-10micro - 100micro 200micro are specifically 10micro-50micro most preferably desirable still more preferably. When the charge collector used for this invention is a continuum like a foil, a front face is processed physically or chemically, surface roughness may be changed or the thickness of an oxide skin may be adjusted, and a conductive paint film may be given or you may coat with silver, gold, TiC, TiN, etc.

[0011] It is aluminum preferably [ using aluminum, titanium, nickel or those alloys, or stainless steel as the quality of the material of the charge collector of a positive electrode ], and most preferably. Moreover, the thing same as a configuration of a positive-electrode charge collector as a negative-electrode charge collector can be used, and a foil-like thing is the most desirable.

[0012] As a desirable metallic-oxide negative-electrode active material used by this invention, it is the lithium content transition-metals oxide obtained by baking. As a desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material used by this invention,  $\text{LiMfOg}$  (at least one sort chosen from  $M=\text{Ti}$ , and  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , nickel,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$  and  $\text{W}$  here),  $e=0.7-3$ ,  $f=1$  or  $2$ , and  $g=1-5.5$  are raised. As a desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material,  $\text{LiMfOg}$  (at least one sort chosen from  $M=\text{V}$ , and  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  and nickel here),  $e=0.7-3$ ,  $f=1$  or  $2$ , and  $g=1-5.5$  are raised rather than it is used by this invention. As an especially desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material used by this invention,  $\text{LiCoqV1-qOr}$  (it is  $p=0.7-3$ ,  $q=0-1$ , and  $r=1.2-5.5$  here) is raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material used by this invention,  $\text{LiCoqV1-qOr}$  (it is  $p=0.8-2.5$ ,  $q=0.02$  to  $0.98$ , and  $r=1.3-4.5$  here) is raised. As further most desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material used by this invention,  $\text{LiCoqV1-qOr}$  (it is  $p=0.8-2.5$ ,  $q=0.1$  to  $0.9$ , and  $r=1.3-4.5$  here) is raised.

[0013] The positive active material used by this invention has a desirable lithium content transition-metals oxide. As a desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention, an oxide including the lithium content  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , nickel,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ , and  $\text{W}$  is raised as an oxide including the lithium content  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , nickel,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ , and  $\text{W}$ , and a lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material. As a desirable lithium content transition-metals oxide positive active material,  $\text{LiXMyOz}$  (at least one sort chosen from  $M=\text{Ti}$ , and  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , nickel,  $\text{Mo}$  and  $\text{W}$  here),  $x=0.6-2.1$ ,  $y=1$  or  $2$ , and  $z=1.5-5$  are raised rather than it is used by this invention. As an especially desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention,  $\text{LiXMyOz}$  (at least one sort chosen from  $M=\text{V}$ , and  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  and nickel here),  $x=0.6-2.1$ ,  $y=1$  or  $2$ , and  $z=1.5-5$  are raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCoaNi1-aO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and

LixCobV1-bOz (it is  $x=0.7-1.104$ ,  $a=0.1$  to  $0.9$ ,  $b=0.9$  to  $0.98$ , and  $z=2.02-2.3$  here) are raised.

[0014] The positive active material of this invention can be obtained by the method of inserting a lithium in the method of inserting a lithium in a transition-metals oxide chemically, or a transition-metals oxide electrochemically, or the method of calcinating a lithium compound and a transition-metals compound. The method of acquiring by making a lithium metal, a lithium alloy, and a butyl lithium and a transition-metals oxide react to the transition-metals oxide in the positive active material of this invention as a method of inserting a lithium chemically is desirable. As for the positive active material of this invention, it is desirable to obtain by the method of calcinating a lithium compound and a transition-metals compound. The positive active material and negative-electrode active material of this invention can be obtained by calcinating the mixture of the lithium compound indicated below and a transition-metals compound. For example, as a lithium compound, an oxygen compound, and an oxygen-acid salt and a halogenide are raised. As a transition-metals compound, the transition-metals oxide of divalent - 6 \*\*, this transition-metals salt, and this transition-metals complex salt are used. As a desirable lithium compound used by this invention, a lithium hydroxide, a lithium carbonate, a lithium nitrate, lithium sulfate, a sulfurous-acid lithium, a phosphoric acid lithium, a tetraboric acid lithium, a chloric-acid lithium, a lithium perchlorate, a thiocyanic-acid lithium, a formic acid lithium, an acetic-acid lithium, an oxalic acid lithium, a lithium citrate, a lactic-acid lithium, a tartaric-acid lithium, a pyruvic-acid lithium, a trifluoromethane sulfonic-acid lithium, a 4 boron acid lithium, a 6 fluoridation phosphoric acid lithium, a lithium fluoride, a lithium chloride, a lithium bromide, and a lithium iodide be

[0015] As a desirable transition-metals compound used by this invention  $TiO_2$ , a fluoridation titanium lithium, titanium oxide acetylacetonato, A titanium tetrachloride, 4 iodation titanium, a titanous-oxalate lithium,  $VOd$  ( $d=2-2.5$ ), The lithium compound of  $VOd$ , hydroxylation vanadium, ammonium metavanadate, An ortho ammonium vanadate, ammonium pyrovanadate, an oxo vanadium sulfate, A vanadium trichloride oxide, a vanadium tetrachloride, a chromic-acid lithium, an ammonium chromate, Chromic-acid cobalt, chromium acetylacetonato,  $MnO_2$  and  $Mn_2O_3$ , manganese hydroxide, Manganese carbonate, manganese nitrate, a manganese sulfate, manganese-sulfate ammonium, A manganous sulfite, phosphoric acid manganese, way acid manganese, chloric-acid manganese, Perchloric acid manganese, thiocyanic-acid manganese, formic acid manganese, manganese acetate, A manganese oxalate, a manganese citrate, a manganese lactate, tartaric-acid manganese, stearin acid manganese, a manganese fluoride, a manganese chloride, and bromination -- manganese -- Iodation manganese, manganese acetylacetonato, an iron oxide (2 trivalent), A tri-iron tetraoxide, an iron hydroxide (2 trivalent), ferric chloride (2 trivalent), iron bromide (2 trivalent), Iodation iron (2 trivalent), an iron sulfate (2 trivalent), an ammonium iron sulfate (2 trivalent), Iron nitrate (2 trivalent) phosphoric acid iron (2 trivalent), perchloric acid iron, chloric-acid iron, iron acetate (2 trivalent), Iron citrate (2 trivalent), iron citrate ammonium (2 trivalent), oxalic acid iron (2 trivalent), Oxalic acid iron ammonium (2 trivalent),  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $LiCoO_2$ , cobalt carbonate, A cobalt sulfate, a cobalt nitrate, sulfurous-acid cobalt, perchloric acid cobalt, Thiocyanic-acid cobalt, oxalic acid cobalt, a cobaltous acetate, fluoridation cobalt, a cobalt chloride, a cobalt bromide, iodation cobalt, hexa ammine cobalt complex salt (as a salt) A sulfuric acid, a nitric acid, perchloric acid, a thiocyanic acid, oxalic acid, an acetic acid, a fluorine, chlorine, a bromine, An iodine, nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, a nickel sulfate, Nickel nitrate, fluoridation nickel, a nickel chloride, nickel bromide, iodation nickel, A nickel formate, a nickel acetate, nickel acetylacetonato, a copper oxide (1 divalent), Copper hydroxide, a copper sulfate, a copper nitrate, phosphoric acid copper, fluoridation copper, a copper chloride, ammonium-chloride copper, A copper bromide, iodation copper, formic acid copper, copper acetate, oxalic acid copper, citric acid copper, oxysalt-ized niobium, 5 chlorination niobium, 5 iodation niobium, 1 niobium oxide, diacid-ized niobium, 3 niobium oxides, 5 niobium oxides, oxalic acid niobium, a niobium methoxide, niobium ethoxide, Niobium pro POKISODO, niobium butoxide, a lithium niobate,  $MoO_3$  and  $MoO_2$ ,  $LiMo_2O_4$ , a molybdenum pentachloride, An ammonium molybdate, a lithium molybdate, molybdo ammonium phosphate, molybdenum-oxide acetylacetonato,  $WO_3$ , a tungstic acid, tungstic-acid ammonium, and wolframophosphoric-acid ammonium are raised.

[0016] As an especially desirable transition-metals compound used by this invention  $TiO_2$ , a titanous-oxalate lithium, the lithium compound of  $VOd$  ( $d=2-2.5$ ) and  $VOd$ , Ammonium metavanadate,  $MnO_2$  and  $Mn_2O_3$ , manganese hydroxide, Manganese carbonate, manganese nitrate, manganese-sulfate ammonium, manganese acetate, A manganese oxalate, a manganese citrate, an iron oxide (2 trivalent), a tri-iron tetraoxide, An iron hydroxide (2 trivalent), iron acetate (2 trivalent), iron citrate (2 trivalent), Iron citrate ammonium (2 trivalent), oxalic acid iron (2 trivalent), oxalic acid iron ammonium (2 trivalent),  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $LiCoO_2$ , cobalt carbonate, oxalic acid cobalt, A cobaltous acetate, nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, a nickel sulfate, nickel nitrate, a nickel acetate, a copper oxide (1 divalent), copper hydroxide, copper acetate, oxalic acid copper, citric acid copper,  $MoO_3$  and  $MoO_2$ ,  $LiMo_2O_4$ , and  $WO_3$  are raised. As a combination of an especially desirable lithium compound and a transition-metals compound used by this invention A lithium hydroxide, a lithium carbonate, and the lithium compound of  $VOd$  ( $d=2-2.5$ ) and  $VOd$ , Ammonium metavanadate,  $MnO_2$  and  $Mn_2O_3$ , manganese hydroxide, Manganese carbonate, manganese nitrate, an iron oxide (2 trivalent), a tri-iron tetraoxide, iron-hydroxide (2 trivalent) iron acetate (2 trivalent), Iron citrate (2 trivalent), iron citrate ammonium (2 trivalent), oxalic acid iron (2 trivalent), Oxalic acid iron ammonium (2 trivalent),  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $LiCoO_2$ , cobalt carbonate, A cobalt sulfate, a cobalt nitrate, nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, a nickel sulfate, nickel nitrate, a nickel acetate, a copper oxide (1 divalent),  $MoO_3$  and  $MoO_2$ ,  $LiMo_2O_4$ , and  $WO_3$  are raised.

[0017] Baking used by this invention can be performed also in air or inert gas (nitrogen gas, argon gas). 250-2000 degrees C of burning temperature are desirable, and its 350-1500 degrees C are [ that what is necessary is just the temperature which the compound used by invention decomposes and fuses ] especially desirable. The chemical formula of the compound which was calcinated by the method of this invention and obtained was computed from the weight difference of the fine particles before and behind baking as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a shortcut method as a measuring method. Although the crystalline substance of the oxide used by this invention may also be amorphous, the crystalline-substance

compound is more desirable. Even if it expresses the solid state here in which is told that it is amorphous also with amorphism and a crystal lattice (atomic periodic array) is hardly accepted or there is an atomic periodic array to some extent in addition to this, the solid state which does not give the X diffraction image carried out clearly is said. Each the positive active material of a transition-metals oxide and the negative-electrode active material of a transition-metals oxide which are used by this invention are considered to be occlusion and the compound which can be emitted in a lithium ion.

[0018] As a negative-electrode active material which can be combined and can be used for this invention a lithium metal and a lithium alloy (aluminum-Mn (U.S. \*\*\*\*\* 4,820,599) aluminum --) aluminum-Mg (JP,57-98977,A), aluminum-Sn (JP,63-6,742,A), aluminum-In, aluminum-Cd (JP,1-144,573,A), etc. a lithium ion, or a lithium metal Occlusion, the nature compound of a baked carbon which can be emitted (For example) JP,58-209,864,A -- said -- 61-214,417 -- said -- 62-88,269 -- said -- 62-216,170 -- said -- 63-13,282 -- said -- 63-24,555 -- said -- 63-121,247 -- said -- 63-121,257 -- said -- 63-155,568 -- said -- 63-276,873 -- said -- 63-314,821 and JP,1-204,361,A -- said -- 1-221,859 -- said -- 1-274,360 etc. is raised

[0019] an electrode -- an electric conduction agent, a binder, a filler, etc. can be added to a mixture In the constituted cell, if an electric conduction agent is an electronic conductivity material which does not cause a chemical change, it is good anything. Usually, conductive material, such as natural graphites (a flaky graphite, a scale-like graphite, earthy graphite, etc.), an artificial graphite, carbon black, acetylene black, KETCHIEN black, carbon fiber metallurgy group powder (copper, nickel, aluminum, silver (JP,63-148,554,A), etc.), a metal fiber, or a polyphenylene derivative (JP,59-20,971,A), can be included as one sort or such mixture. Although especially the addition of the electrical conducting material is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 2 - 30 % of the weight is desirable. In a binder, usually Starch, polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, a regenerated cellulose, a diacetyl cellulose, Polyvinyl chloride, a polyvinyl pyrrolidone, a tetrafluoroethylene, A polyvinylidene-fluoride, polyethylene, polypropylene, and ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), Polysaccharide, such as sulfonation EPDM, styrene butadiene rubber, poly swine JIEN, a fluororubber, and a polyethylene oxide, thermoplastics, the polymer that has rubber elasticity are used as one sort or such mixture. For example, it is desirable to, add a compound like an isocyanate machine for example, and to make the functional group deactivate like polysaccharide with a lithium and the compound containing a functional group which reacts. Especially the addition of the binder is limited, a bur and its 1 - 50 % of the weight are especially desirable, and its 2 - 30 % of the weight is desirable. In the constituted cell, a filler can be used anything, if it is the fibrous material which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymer, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used.

[0020] As an electrolyte, as an organic solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, Gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, a dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, A formamide, a dimethylformamide, a dioxolane, an acetonitrile, A nitromethane, methyl formate, methyl acetate, trialkyl phosphate (JP,60-23,973,A), Trimethoxy methane (JP,61-4,170,A), a dioxolane derivative (JP,62-15,771,A, this 62- 22,372, this 62- 108,474), A sulfolane (JP,62-31,959,A), 3-methyl-2-oxazolidinone (JP,62-44,961,A), A propylene carbonate derivative (JP,62-290,069,A, this 62- 290,071), A tetrahydrofuran derivative (JP,63-63,872,A), ethyl ether (JP,63-62,166,A), 1, the lithium salt which melts into the solvent which mixed at least one or more sorts of the non-proton nature organic solvent of 3-propane sultone (JP,63-102,173,A) \*\*\*\*, and its solvent, For example, ClO<sub>4</sub>-, BF<sub>6</sub>-, PF<sub>6</sub>-, CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub>-, AsF<sub>6</sub>-, SbF<sub>6</sub>-, and B10C110- (JP,57-74,974,A), 2 ClO<sub>4</sub>- (JP,57-74,977,A), (1, 2-dimethoxyethane) A low-grade aliphatic carboxylate (JP,60-41,773,A) and AlCl<sub>4</sub>-. It consists of more than kinds, such as Cl-, Br-, I- (JP,60-247,265,A), a chloro borane compound (JP,61-165,957,A), and a 4 phenyl boric acid (JP,61-214,376,A). Especially, they are LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, and LiBF<sub>4</sub> to the mixed liquor of propylene carbonate, 1 and 2-dimethoxyethane, or diethyl carbonate. Or LiPF<sub>6</sub> The included electrolyte is typical. although especially the addition of these electrolytes is not limited -- the amount of a positive active material or a negative-electrode active material -- \*\*\*\* for initial complements -- things are made Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytes are desirable.

[0021] Moreover, the following solid electrolytes can also be used besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen-acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li<sub>3</sub> N, LiI, Li<sub>5</sub> Ni<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub> N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH (JP,49-81,899,A), xLi<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>-(1-x) Li<sub>4</sub> SiO<sub>4</sub> (JP,58-60,866,A), Li<sub>2</sub> SiS<sub>3</sub> (JP,60-501,731,A), a phosphorus-sulfide compound (JP,62-82,665,A), etc. are effective. The polymer in which a polyethylene-oxide derivative contains this derivative in an organic solid electrolyte (JP,63-135,447,A), The polymer containing a polypropylene oxide derivative or this derivative, the polymer containing an ionic dissociation machine (JP,62-254,302,A, this 62- 254,303, this 63- 193,954), the mixture (the U.S. patent 4,792,504th -- said -- 4,830,939 and JP,62-22,375,A -- said -- 62-22,376 -- said -- 63-22,375 -- said -- 63-22,776 and JP,1-95,117,A) of the polymer containing an ionic dissociation machine, and the above-mentioned non-proton nature electrolytic solution -- Phosphoric ester polymer (JP,61-256,573,A) is effective. Furthermore, there is also the method of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution (JP,62-278,774,A). Moreover, how (JP,60-1,768,A) to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0022] Ion transmittance of a separator is large and it is an insulating thin film with a predetermined mechanical strength. The sheet and nonwoven fabric which were built with olefin system polymer, a glass fiber, or polyethylene, such as organic-solvent-proof nature and hydrophobic shell polypropylene, etc. are used. The range for which the aperture of a separator is generally used as an object for cells is used. For example, 0.01-10 micrometers It is used. The range for which the thickness of separator is generally used as an object for cells is used. For example, 5-300 micrometers It is used.

[0023] Moreover, adding to the electrolyte of the compound shown below in order to improve electric discharge and a charge-and-discharge property is known. For example, a pyridine (JP,49-108,525,A), a triethyl force fight (JP,47-4,376,A), A

triethanolamine (JP,52-72,425,A), cyclic ether (JP,57-152,684,A), Ethylenediamine (JP,58-87,777,A), n-glyme (JP,58-87,778,A), Hexalin acid TORIAMIDO (JP,58-87,779,A), a nitrobenzene derivative (JP,58-214,281,A), Sulfur (JP,59-8,280,A), a quinonimine dye (JP,59-68,184,A), N-substitution oxazolidinone and N and N'-substitution imidazolidinone (JP,59-154,778,A), Ethylene glycol dialkyl ether (JP,59-205,167,A), Quarternary ammonium salt (JP,60-30,065,A), a polyethylene glycol (JP,60-41,773,A), A pyrrole (JP,60-79,677,A), a 2-methoxyethanol (JP,60-89,075,A), AlCl<sub>3</sub> (JP,61-88,466,A), the monomer of a conductive polymer electrode active material (JP,61-161,673,A), Triethylene phosphonic amide (JP,61-208,758,A), trialkylphosphine (JP,62-80,976,A), A morpholine (JP,62-80,977,A), an aryl compound with a carbonyl group (JP,62-86,673,A), Hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine (JP,62-217,575,A), The bicyclic third class amine (JP,62-217,578,A), oil (JP,62-287,580,A), the fourth class phosphonium salt (JP,63-121,268,A), the third class sulfonium salt (JP,63-121,269,A), etc. are mentioned.

[0024] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a \*\* halogen solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. In order to give fitness to (JP,48-36,632,A) and elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution. (JP,59-134,567,A) The electrolytic solution or an electrolyte can be included in a positive active material or a negative-electrode active material again. For example, addition (JP,57-124,870,A) of the aforementioned ion conductivity polymer, or the nitromethane (JP,48-36,633,A) and the electrolytic solution is known. Moreover, the front face of a positive active material can be reformed. For example, the front face of a metallic oxide is processed by the esterification agent (JP,55-163,779,A), or processing by the chelating agent by processing (JP,55-163,780,A), the conductive polymer (JP,58-163,188,A, this 59- 14,274), the polyethylene oxide, etc. (JP,60-97,561,A) is mentioned. Moreover, the front face of a negative-electrode active material can also be reformed. For example, processing by LiCl (JP,58-142,771,A) which prepares ion conductivity polymer and a polyacethylene layer (JP,58-111,276,A), ethylene carbonate (JP,59-31,573,A), etc. is mentioned.

[0025]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of this invention is exceeded, it is not limited to the following examples.

[0026] The example 1 negative-electrode active materials a, b, and c were compounded by the following methods.

- Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, CoO, and V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> It mixed and calcinated at 750 degrees C among air.
  - LiOH·H<sub>2</sub> O, CoO, and V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> It mixed and calcinated at 650 degrees C among air.
  - It is CoO and V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> to the beginning. It calcinates at 800 degrees C among mixture and air, and, next, is Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> to this baking object. And V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> It mixed and calcinated at 650 degrees C among air.
- although synthesis methods differ in the above negative-electrode active material -- composition -- all -- LiCoVO<sub>4</sub> it was .
- Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub> CO<sub>3</sub> And NiCO<sub>3</sub> and 2nickel<sub>2</sub> (OH) It mixes, it calcinates at 800 degrees C among air, and is Li<sub>0.75</sub>VNiO<sub>4</sub>. It obtained.
  - LiOH and NH<sub>4</sub> VO<sub>3</sub> It reaches (NH<sub>4</sub>), 2 TiO(C<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 2H<sub>2</sub> O \*\* are mixed, and it calcinates at 800 degrees C among air, and is LiVTiO<sub>4</sub>. It obtained.

[0027] Graphite was mixed with acetylene black as the above each negative-electrode active material and electric conduction agent at a rate of 87 weight sections, 5 weight sections, and 5 weight sections, respectively, and it applied to both sides of the charge collector (the shape of a foil) of this invention, after adding and kneading N-methyl pyrrolidone solution of the polyvinylidene fluoride of 3 weight sections by the solid content as a binder further. The above-mentioned application object is pressed with the roller-press machine after dryness, and it is a band-like negative-electrode sheet (1). It created. the thickness after compression molding of a negative-electrode sheet -- 150 micrometers it was . Furthermore, after carrying out spot welding of the lead board to the edge of a negative-electrode sheet, many things were heat-treated with temperature for 2 hours in dry air of -40 degrees C or less of dew-points. The combination of the active material of this invention, a charge collector, and heat treatment conditions and the result of evaluation were shown in Table 1.

[0028] It is LiCoO<sub>2</sub> as a positive active material. Graphite was mixed with acetylene black at a rate of 4 weight sections and 6 weight sections as 87 weight sections and an electric conduction agent, respectively, and the slurry which added and kneaded the polyvinylidene-fluoride 3 weight section in the form of N-methyl pyrrolidone solution as a binder further was applied to both sides of an aluminum foil charge collector with a thickness of 20micro. An application object is pressed with the roller-press machine after dryness, and it is 250 micrometers in thickness. Positive-electrode sheet (2) It created. After carrying out spot welding of the lead board to the edge of a positive-electrode sheet, it heat-treated at 250 degrees C for 2 hours in dry air of -40 degrees C or less of dew-points.

[0029] The above-mentioned negative electrode (1) Fine porosity polypropylene nature separator (3) and the above-mentioned positive electrode (2) And separator (3) The laminating was carried out in order and this was wound in the shape of a whorl. Iron closed-end cylindrical cell can which serves this winding object as a negative-electrode terminal and which performed nickel plating (4) It contained. Furthermore, one the /liter and mol of LiBF<sub>4</sub>(s) (propylene carbonate, and 1, the amount mixed liquor of isochores of 2-dimethoxyethane) were poured in into the cell can as an electrolyte. cell lid (5) which has a positive-electrode terminal Gasket (6) minding -- the cylindrical cell was created in total In addition, positive-electrode terminal (5) Positive-electrode sheet (2) Cell can (4) Negative-electrode sheet (1) It connected by the lead terminal beforehand. The cross section of a cylindrical cell was shown in drawing 1 . In addition, 7 is a relief valve.

[0030] The charge-and-discharge property of the cell created by the above method was evaluated. In 22 degrees C, constant-current charge and discharge were first repeated by 200mA between charge final-voltage 4.1V and discharge-final-voltage 1.8V. The number of times of a repeat when becoming 60% of service capacity to initial service capacity

(cycle property) was evaluated as a charge-and-discharge property. The result and initial service capacity, and operating potential were shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

| No. | 本発明 | 活物質 | 集電体種 (数字は合金組成)          | 集電体厚     | 熱処理温度 | サイクル特性 | 初期放電容量   | 作動電圧 |
|-----|-----|-----|-------------------------|----------|-------|--------|----------|------|
| 1   | 本発明 | a   | Ni                      | 20 $\mu$ | 250°C | 214回   | 450mAh/g | 2.9V |
| 2   | "   | b   | "                       | "        | "     | 232    | 420      | 2.9  |
| 3   | "   | c   | "                       | "        | "     | 199    | 460      | 2.9  |
| 4   | "   | d   | "                       | "        | "     | 268    | 350      | 3.0  |
| 5   | "   | e   | "                       | "        | "     | 276    | 310      | 3.0  |
| 6   | "   | a   | Cu                      | 18       | 100   | 247    | 380      | 2.8  |
| 7   | "   | "   | "                       | "        | 150   | 232    | 400      | 2.8  |
| 8   | "   | "   | "                       | "        | 200   | 231    | 430      | 2.9  |
| 9   | "   | "   | "                       | "        | 250   | 203    | 450      | 2.9  |
| 10  | "   | "   | "                       | "        | 300   | 202    | 450      | 2.9  |
| 11  | "   | "   | SUS 316L                | 19       | 250   | 198    | 410      | 2.8  |
| 12  | "   | "   | SUS 430                 | "        | "     | 200    | 400      | 2.8  |
| 13  | "   | "   | SUS 304                 | "        | "     | 213    | 410      | 2.8  |
| 14  | "   | "   | Ti                      | 22       | "     | 230    | 390      | 2.8  |
| 15  | "   | d   | Ni/Cr/Fe (60/20/20)     | 20       | 230   | 241    | 340      | 3.0  |
| 16  | "   | "   | Ni/Mo (70/30)           | 21       | "     | 222    | 330      | 3.0  |
| 17  | "   | "   | Ti/Pd (99.85/0.15)      | 20       | "     | 213    | 310      | 2.9  |
| 18  | "   | "   | Ti/Mo/Ni (98.9/0.3/0.8) | 20       | "     | 241    | 320      | 3.0  |
| 19  | "   | "   | Ti/Cu (97.5/2.5)        | 19       | "     | 211    | 330      | 3.0  |

[0032]

[Table 2]

表 1 のつづき

| No. | 活物質 | 集電体種 (数字は合金組成)                | 集電体厚     | 熱処理温度 | サイクル特性 | 初期放電容量   | 作動電圧 |
|-----|-----|-------------------------------|----------|-------|--------|----------|------|
| 20  | 本発明 | Ti/Ta (95/5)                  | 30 $\mu$ | 230°C | 189回   | 300mAh/g | 3.0V |
| 21  | "   | Ni/Cu/Fe/Mn (58/40/1/1)       | 10       | "     | 195    | 320      | 3.0  |
| 22  | "   | Cu/Zn/Al/As (75.96/22/2/0.04) | 50       | 200   | 203    | 350      | 2.9  |
| 23  | "   | Cu/Sn/P (93.9/6/0.1)          | 16       | "     | 190    | 410      | 2.9  |
| 24  | "   | Cu/Ni 880/20                  | 43       | 250   | 214    | 310      | 3.0  |
| 25  | "   | Cu/Ni/Fe/Mn (73/25/1/1)       | 15       | "     | 216    | 340      | 3.0  |
| 26  | "   | Cu/Sn/Al/Si (91.9/7/1/0.1)    | 20       | 230   | 231    | 450      | 2.9  |
| 27  | "   | Cu/Ni/Ti (80/18/2)            | 24       | 260   | 213    | 440      | 2.9  |
| 28  | "   | Cu/Cr/Zr (98.8/1/0.2)         | 19       | 250   | 222    | 420      | 2.9  |
| 29  | "   | SUS 316 L                     | 19       | "     | 231    | 320      | 3.0  |
| 30  | "   | Ti                            | 22       | "     | 210    | 320      | 2.9  |
| 31  | 比較例 | Al                            | 20 "     | "     | 14     | 450      | 2.9  |
| 32  | "   | "                             | "        | "     | 18     | 420      | 2.9  |
| 33  | "   | "                             | "        | "     | 21     | 450      | 2.9  |
| 34  | "   | "                             | "        | "     | 19     | 340      | 3.0  |
| 35  | "   | "                             | "        | "     | 13     | 310      | 3.0  |
| 36  | "   | "                             | "        | 80    | 9      | 350      | 2.8  |
| 37  | "   | "                             | "        | 50    | 8      | 340      | 2.8  |
| 38  | "   | "                             | "        | 熱処理なし | 6      | 290      | 2.7  |
| 39  | "   | "                             | 250      | 250   | 31     | 110      | 2.9  |
| 40  | "   | "                             | "        | 80    | 23     | 90       | 2.8  |
| 41  | "   | "                             | "        | 熱処理なし | 19     | 75       | 2.7  |

[0033]

[Effect of the Invention] The cell using the negative-electrode charge collector of this invention which consists of copper, nickel, titanium, those alloys, or stainless steel is excellent in the charge-and-discharge cycle property so that clearly from the result of Table 1. To it, as a negative-electrode charge collector, usage or heat treatment is less than 100 degrees C, or the charge-and-discharge cycle property of the cell of the example of comparison with larger thickness than 200micro is remarkably inferior in aluminum.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-333569

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M                   | 4/66  | A      |     |        |
|                           | 4/58  |        |     |        |
|                           | 10/40 | Z      |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-118419

(22) 出願日 平成5年(1993)5月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 富山 秀樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【目的】金属酸化物を負極活物質として用いた二次電池の充放電サイクル特性を改良すること。

【構成】負極活物質の少くとも一種が金属酸化物から成り、負極の集電体が銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金から成ることを特徴とする二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解質から成る二次電池に関し、該負極に含まれる負極活物質の少くとも一種が金属酸化物から成り、負極の集電体が厚さ5～200μの銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金から成ることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 負極の集電体が厚さ5～100μの金属箔であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】 該負極活物質の少くとも1種が、焼成により得られたリチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 該負極活物質の少くとも1種が、 $Li_xCo_yV_{1-y}O_z$  または  $Li_xNi_yV_{1-y}O_z$  (ここで  $x=0.4\sim3$ ,  $y=0\sim1$ ,  $z=1.2\sim5.5$ ) であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項5】 正極と負極と非水電解質から成る二次電池に関し、該負極に含まれる負極活物質の少くとも一種が金属酸化物から成り、負極の集電体が銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金またはステンレス鋼から成り、かつ100℃～500℃の温度で熱処理されたものであることを特徴とする非水二次電池。

【請求項6】 請求項5に記載のステンレス鋼が、モリブデンを1～6重量%及びクロムを15～20重量%含む鋼であることを特徴とする請求項5記載の二次電池。

【請求項7】 負極の集電体が厚さ5～100μの金属箔であることを特徴とする請求項5に記載の二次電池。

【請求項8】 該負極活物質の少くとも1種が、焼成により得られたリチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項5または7に記載の二次電池。

【請求項9】 該負極活物質の少くとも1種が、 $Li_xCo_yV_{1-y}O_z$  または  $Li_xNi_yV_{1-y}O_z$  (ここで  $x=0.4\sim3$ ,  $y=0\sim1$ ,  $z=1.2\sim5.5$ ) であることを特徴とする請求項5に記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めた二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料を実用化するようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性があるので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することになり、結局、樹枝状金属を析出してしまふことになる。これを避けるために、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用するが、この方法では、活

物質物質の量が限定されるので、放電容量が制限されることになる。また、炭素質材料は比重が比較的小さいため、体積当りの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。

【0003】 一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる  $TiS_2$ 、 $LiTiS_2$  (米国特許第983,476)、電気化学的にリチウムを挿入した  $Li_xM_2O_3$  ( $M$ =遷移金属 米国特許第446,447)、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$  のリチウム化合物 (特開平3-112070)、 $Nb_2O_5$  (特公昭62-59412、特開平2-82447)、化学的に合成された  $Li_{0.1}V_2O_5$  (特開昭63-210,028、同63-211,564、同63-211,568、特開平1-294,364)、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0\leq x<1$  特開平1-120,765)、酸化鉄、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、酸化コバルト、 $CoO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Co_3O_4$  (特開平3-291,862) が知られている。これらの負極活物質は過充電や急速充電によってリチウム金属が析出し難く、炭素質材料より安全性が高い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一方、電極の集電体の材料としてアルミニウムを使うことが特公平4-52592号、特公昭52-16204号および特開昭55-69964号などに開示されており、耐食性に優れた点が集電体として適していることが良く知られている。しかし、前記の負極活物質を含有した負極の集電体としてアルミニウムを使用した場合、充電時に負極活物質内にリチウムイオンが吸蔵されずに集電体内にリチウム金属として合金化 (アルミニウム-リチウム合金) されてしまふ。繰り返して充放電を行うと集電体が合金化→溶解を繰り返すことになり、その結果集電体の形状が崩れ、最後には切断が起きて導通不良になると言う問題点があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極と負極と非水電解質から成る二次電池に関し、該負極に含まれる負極活物質の少くとも一種が金属酸化物から成り、負極の集電体が厚さ5～200μの銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金から成ることを特徴とする二次電池によって達成された。

【0006】 本発明で用いられる負極集電体の材質のひとつとして銅またはその合金が挙げられるが、銅と合金化する好ましい金属としては  $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Sn$ 、 $Al$  などがあるが、他に  $Fe$ 、 $P$ 、 $Pb$ 、 $Mn$ 、 $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Si$ 、 $As$  などを少量加えても良い。本発明で用いられる負極集電体の材質のもうひとつとしてチタンまたはその合金が挙げられる。チタンはその酸化皮膜が安定であるため酸化性環境に対しては完全に耐食性であり、本実

施態様における深放電または過放電時の溶解を防ぐことができる。また、耐食性をさらに向上するためにTa、Pd、Mo、NiまたはZrなどとの合金を用いてもよい。合金化する金属としては、他にAl、Cr、Sn、Fe、Si、Mn、Cu、V、Biなどがある。本発明で用いられる負極集電体のもうひとつの材質としてニッケルまたはその合金が挙げられる。ニッケルの酸化被膜は緻密で保護作用が大きく、かつ導電性も優れているため本発明負極活物質の集電体として好ましい。ニッケルを主体とする合金も用いることが出来、例えば、Cu、Cr、Fe、Mo、Si、WまたはTaなどとの合金が好ましい。他にAl、Nb、Mn、Coなどとの合金でも良い。

【0007】本発明で用いられる負極集電体のもうひとつの材質としてステンレス鋼が挙げられる。ステンレス鋼とはクロムを約11%以上含む、耐候性、耐食性に優れたFe-Cr鋼である。この合金は大気中においてその表面にごく薄い不動態皮膜を生成してその後の腐食は殆ど生じない。ステンレス鋼はその金属組織によってマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系、セミ・オーステナイト系に分類される。オーステナイト系ステンレス鋼とはFe-Cr-Ni系またはFe-Cr-Mn系に属し、オーステナイト組織を示すもので、低温から高温にわたる広い温度範囲において高い強度と優れた延性をもっている。摂氏約1000度以上の温度から急冷する固溶化熱処理によって非磁性の完全なオーステナイト組織となり、優れた耐食性と最大の延性が得られる。本発明で用いるステンレス鋼の好ましい組成としては、例えばJIS規格のSUS304、SUS316、SUS316L、SUS430などが挙げられる。特に好ましくはSUS316やSUS316Lの様なMoを含むオーステナイト系ステンレス鋼である。モリブデンの含量は好ましくは1から7重量%、より好ましくは1.2から6重量%、最も好ましくは1.7から4重量%である。ニッケルの含量は好ましくは8から18重量%、より好ましくは9から16重量%、最も好ましくは10から15重量%である。クロムの含量は好ましくは11から26重量%、より好ましくは15から20重量%、最も好ましくは16から19重量%である。ニッケル、クロム、モリブデンの含量の組み合わせをこの順に記すと、好ましくは、8から18重量%、11から26重量%、1から7重量%、より好ましくは9から16重量%、15から20重量%、1.2から6重量%、最も好ましくは10から15重量%、16から19重量%、1.7から4重量%である。

【0008】ところで、特開平2-174078号にはモリブデン含有鋼を用いることが開示されているが、これは封口板構成部材として用いるのであって、本発明における集電体とは全く異なるものである。また、負極活

物質としても該特許は金属酸化物を用いているが、これは実質的に五酸化ニオブに限定されており、本発明の焼成により得られるリチウム含有遷移金属酸化物は完全に新規で、この点でも本発明の構成とは異なるものである。

【0009】本発明で用いられる負極集電体はまたサイクル特性を向上させる手段として100℃以上の温度で熱処理したもので良く、好ましい熱処理温度の範囲は100℃～300℃であり、更に好ましくは150℃～250℃である。熱処理時間は電極の形状、大きさまたは熱処理装置の種類によって異なるが、好ましい範囲は1分～24時間であり、さらに好ましくは1分～18時間である。また、熱処理は負極合剤を塗設する前の裸の状態で行なっても良いし、塗設後の負極板(シート)の状態で行なっても良い。ところで、特開昭60-195874号には負極集電体として焼鈍したステンレス鋼を使うことが開示されているが、焼鈍(焼きなまし)とは金属の転移温度以上に加熱処理することであって、本発明の温度範囲は転移温度以下なので全く異なるものである。

【0010】本発明で述べている集電体とは、電極の支持体としても、またリード端子としても使うことができる。電極の支持体として用いる場合の集電体の形状としては、箔状、エキスパンドメタル状、パンチングメタル状、発泡メタル状または網状が好ましく、最も好ましくは箔状である。本発明に用いる集電体の厚みは活物質の充填量を上げるため薄い方が良く、具体的には5μ～200μが好ましく、さらに好ましくは10μ～100μ、最も好ましくは10μ～50μである。本発明に用いる集電体が箔の様な連続体の場合、表面を物理的または化学的に処理して表面粗さを変えたり、酸化被膜の厚みを調節しても良く、また導電性の塗膜を施したり、銀、金、TiC、TiNなどでコーティングしても良い。

【0011】正極の集電体の材質としてはアルミニウム、チタン、ニッケルまたはそれらの合金かステンレス鋼を用いるのが好ましく、最も好ましくはアルミニウムである。また、正極集電体の形状としては負極集電体と同様のものが使え、箔状のものが最も好ましい。

【0012】本発明で用いられる好ましい金属酸化物負極活物質としては、焼成により得られたリチウム含有遷移金属酸化物である。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、 $\text{Li}_e\text{MfO}_g$  (ここでM=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)、 $e=0.7\sim3$ 、 $f=1$ あるいは2、 $g=1\sim5.5$ があげられる。本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、 $\text{Li}_e\text{MfO}_g$  (ここでM=V、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)、 $e=0.7\sim3$ 、 $f=1$ あるいは

5

2、 $g=1\sim 5$ 。5)があげられる。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $Li_pCo_qV_{1-q}O_r$  (ここで $p=0.7\sim 3$ 、 $q=0\sim 1$ 、 $r=1.2\sim 5.5$ )があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $Li_pCo_qV_{1-q}O_r$  (ここで $p=0.8\sim 2.5$ 、 $q=0.02\sim 0.98$ 、 $r=1.3\sim 4.5$ )があげられる。本発明で用いられるさらに最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $Li_pCo_gV_{1-q}O_r$  (ここで $p=0.8\sim 2.5$ 、 $q=0.1\sim 0.9$ 、 $r=1.3\sim 4.5$ )があげられる。

【0013】本発明で用いられる正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物、リチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Wを含む酸化物があげられる。本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xMyO_z$  (ここで $M=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、W$ から選ばれる少なくとも1種)、 $x=0.6\sim 2.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim 5$ )があげられる。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xMyO_z$  (ここで $M=V、Mn、Fe、Co、Ni$ から選ばれる少なくとも1種)、 $x=0.6\sim 2.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim 5$ )があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_z$  (ここで $x=0.7\sim 1.1$ 、 $0.4$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.02\sim 2.3$ )があげられる。

【0014】本発明の正極活物質は、遷移金属酸化物に化学的にリチウムを挿入する方法や遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を焼成する方法により得ることができる。本発明の正極活物質における遷移金属酸化物に化学的にリチウムを挿入する方法としては、リチウム金属やリチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物とを反応させることにより得る方法が好ましい。本発明の正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を焼成する方法により得ることが好ましい。本発明の正極活物質や負極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより得ることができる。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、2価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属

6

塩、同遷移金属錯塩が用いられる。本発明で用いられる好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、燐酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化燐酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムがあげられる。

【0015】本発明で用いられる好ましい遷移金属化合物としては、 $TiO_2$ 、弗化チタンリチウム、酸化チタンアセチルアセトナート、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタンリチウム、 $VO_d$  ( $d=2\sim 2.5$ )、 $VO_d$ のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキシ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナート、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、燐酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガニアセチルアセトナート、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、塩化鉄(2、3価)、臭化鉄(2、3価)、沃化鉄(2、3価)、硫酸鉄(2、3価)、硫酸鉄アンモニウム(2、3価)、硝酸鉄(2、3価)燐酸鉄(2、3価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 $Co_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、燐酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ

ブ、五酸化ニオブ、碲酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブドリン酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 $\text{WO}_3$ 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングストリン酸アンモニウムがあげられる。

【0016】本発明で用いられる特に好ましい遷移金属化合物としては、 $\text{TiO}_2$ 、碲酸チタンリチウム、 $\text{VO}_d$  ( $d=2\sim 2.5$ )、 $\text{VO}_d$ のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、水酸化マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ、硫酸マンガアンモニウム、酢酸マンガ、碲酸マンガ、クエン酸マンガ、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、碲酸鉄(2、3価)、碲酸鉄アンモニウム(2、3価)、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、炭酸コバルト、碲酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、酢酸銅、碲酸銅、くえん酸銅、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_3$ があげられる。本発明で用いられる特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、水酸化リチウム、炭酸リチウムと $\text{VO}_d$  ( $d=2\sim 2.5$ )、 $\text{VO}_d$ のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、水酸化マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)酢酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄(2、3価)、くえん酸鉄アンモニウム(2、3価)、碲酸鉄(2、3価)、碲酸鉄アンモニウム(2、3価)、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、炭酸コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_3$ があげられる。

【0017】本発明で用いられる焼成は空気中あるいは不活性ガス(窒素ガス、アルゴンガス)中でもできる。焼成温度は、発明で用いられる化合物が分解、熔融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に、350～1500℃が好ましい。本発明の方法で焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。本発明で用いられる酸化物は結晶質でも非晶質でも良いが、結晶質化合物のほうが好ましい。ここでいう非晶質とは、無定形ともいわれ結晶格子(原子の周期的配列)がほとんど認められない固体の状態を表したり、その他、原子の周期的配列がある程度あっても、はっきりとした

X線回折像を与えない固体の状態をいう。本発明で用いられる遷移金属酸化物の正極活物質や遷移金属酸化物の負極活物質はいずれもリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物と考えられる。

【0018】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金(A1、A1-Mn(米国特許第4,820,599)、A1-Mg(特開昭57-98977)、A1-Sn(特開昭63-6,742)、A1-In、A1-Cd(特開平1-144,573)など)やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物(例えば、特開昭58-209,864、同61-214,417、同62-88,269、同62-216,170、同63-13,282、同63-24,555、同63-121,247、同63-121,257、同63-155,568、同63-276,873、同63-314,821、特開平1-204,361、同1-221,859、同1-274,360など)があげられる。

【0019】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子導電性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀(特開昭63-148,554)など)粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20,971)などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。その導電材料の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジェン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。例えば、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物では、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されているが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊

維が用いられる。

【0020】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 97 3）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 17 0）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15, 77 1、同62-22, 372、同62-108, 47 4）、スルホラン（特開昭62-31, 959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 9 61）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069、同62-290, 071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-63, 872）、エチルエーテル（特開昭63-62, 166）、1, 3-プロパンスルトン（特開昭63-102, 173）でどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ （特開昭57-74, 974）、（1, 2-ジメトキシエタン） $2\text{ClO}_4^-$ （特開昭57-74, 977）、低級脂肪族カルボン酸塩（特開昭60-41, 773）、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ （特開昭60-247, 265）、クロロボラン化合物（特開昭61-165, 957）、四フェニルホウ酸（特開昭61-214, 376）などの一種以上から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンあるいはジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  あるいは $\text{LiPF}_6$  を含む電解質が代表的である。これら電解質の添加量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量によって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解質1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0021】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ （特開昭49-81, 899）、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ （特開昭58-60, 866）、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ （特開昭60-501, 731）、硫化リン化合物（特開昭62-82, 665）などが有効である。有機固体電解

質では、ポリエチレンオキサライド誘導体が該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135, 447）、ポリプロピレンオキサライド誘導体が該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302、同62-254, 303、同63-193, 954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768）も知られている。

【0022】セパレーターは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 $\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、5~300 $\mu\text{m}$ が用いられる。

【0023】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物の電解質に添加することが知られている。例えば、ビリジン（特開昭49-108, 525）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4, 376）、トリエタノールアミン（特開昭52-72, 425）、環状エーテル（特開昭57-152, 684）、エチレンジアミン（特開昭58-87, 777）、 $n$ -グライム（特開昭58-87, 778）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87, 779）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214, 281）、硫黄（特開昭59-8, 280）、キノインミン染料（特開昭59-68, 184）、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N, N'$ -置換イミダゾリジノン（特開昭59-154, 778）、エチレングリコールジアルキルエーテル（特開昭59-205, 167）、四級アンモニウム塩（特開昭60-30, 065）、ポリエチレングリコール（特開昭60-41, 773）、ピロール（特開昭60-79, 677）、2-メトキシエタノール（特開昭60-89, 075）、 $\text{AlCl}_3$ （特開昭61-88, 466）、導電性ポリマー電極活物質のモノマー（特開昭61-161, 673）、トリエチレンホスホンアミド（特開昭61-208, 758）、トリアルキルホスフィン（特開昭62-80, 976）、モルフォリン（特開昭62-80, 977）、カルボニル基を持つアリアル化合物（特開昭62-86, 67

11

3)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575)、二環性の三級アミン(特開昭62-217, 578)、オイル(特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269)などが挙げられる。

【0024】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。(特開昭48-36, 632)、また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。(特開昭59-134, 567)また、正極活物質や負極活物質に電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633)、電解液の添加(特開昭57-124, 870)が知られている。また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163, 779)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163, 780)、導電性高分子(特開昭58-163, 188、同59-14, 274)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97, 561)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111, 276)、 $\text{LiCl}$ (特開昭58-142, 771)、エチレンカーボネート(特開昭59-31, 573)などにより処理することが挙げられる。

#### 【0025】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0026】実施例1

負極活物質a、bおよびcを以下の方法で合成した。

a.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、および $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合し、空气中750℃で焼成した。

b.  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoO}$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合し、空气中650℃で焼成した。

c. 最初に $\text{CoO}$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合、空气中800℃で焼成し、次にこの焼成物に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合して空气中650℃で焼成した。

以上の負極活物質は、合成法は異なるが組成はすべて $\text{LiCoVO}_4$ であった。

d.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{CO}_3$ および $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ を混合し、空气中800℃で焼成して $\text{Li}_{0.75}\text{VNiO}_4$ を得た。

12

e.  $\text{LiOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ および $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合し、空气中800℃で焼成して $\text{LiVTiO}_4$ を得た。

【0027】以上の各負極活物質と、導電剤としてアセチレンブラックとグラファイトをそれぞれ87重量部、5重量部および5重量部の割合で混合し、さらに結着剤として固形分で3重量部のポリ弗化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液を加え混練した後、本発明の集電体(箔状)の両面に塗布した。上記塗布物を乾燥後ローラープレス機により圧縮成形して帯状の負極シート(1)を作成した。負極シートの圧縮成形後の厚さは150 $\mu\text{m}$ であった。さらに、負極シートの端部にリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で種々温度により2時間熱処理した。本発明の活物質、集電体および熱処理条件の組合せと評価の結果を表1に示した。

【0028】正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を87重量部、導電剤としてアセチレンブラックとグラファイトをそれぞれ4重量部および6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリ弗化ビニリデン3重量部をN-メチルピロリドン溶液の形で添加して混練したスラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布した。塗布物を乾燥後ローラープレス機により圧縮成形し、厚さ250 $\mu\text{m}$ の正極シート(2)を作成した。正極シートの端部にリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で250℃で2時間熱処理した。

【0029】上記負極(1)、微多孔性ポリプロピレン性セパレータ(3)、上記正極(2)およびセパレータ(3)の順で積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶(4)に収納した。さらに、電解質として1mol/リットル・ $\text{LiBF}_4$ (プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの等容量混合液)を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋(5)をガasket(6)を介してかしめて円筒型電池を作成した。なお正極端子(5)は正極シート(2)と、電池缶(4)は負極シート(1)と予めリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、7は安全弁である。

【0030】以上の方法により作成した電池の充放電特性を評価した。最初に22℃において200mAで充電終止電圧4.1V、放電終止電圧1.8Vの間で定電流充放電を繰り返した。初期放電容量に対し60%の放電容量となった時の繰り返し回数(サイクル特性)を充放電特性として評価した。その結果と初期放電容量および作動電圧を表1に示した。

#### 【0031】

【表1】

13

14

表1

| No. | 活物質 | 集電体種 (数字は合金組成)          | 集電体厚     | 熱処理温度 | サイクル特性 | 初期放電容量   | 作動電圧 |
|-----|-----|-------------------------|----------|-------|--------|----------|------|
| 1   | 本発明 | Ni                      | 20 $\mu$ | 250°C | 214回   | 450mAh/g | 2.9V |
| 2   | "   | "                       | "        | "     | 232    | 420      | 2.9  |
| 3   | "   | "                       | "        | "     | 199    | 460      | 2.9  |
| 4   | "   | "                       | "        | "     | 268    | 350      | 3.0  |
| 5   | "   | "                       | "        | "     | 276    | 310      | 3.0  |
| 6   | "   | Cu                      | 18       | 100   | 247    | 380      | 2.8  |
| 7   | "   | "                       | "        | 150   | 232    | 400      | 2.8  |
| 8   | "   | "                       | "        | 200   | 231    | 430      | 2.9  |
| 9   | "   | "                       | "        | 250   | 203    | 450      | 2.9  |
| 10  | "   | "                       | "        | 300   | 202    | 450      | 2.9  |
| 11  | "   | SUS 316L                | 19       | 250   | 198    | 410      | 2.8  |
| 12  | "   | SUS 430                 | "        | "     | 200    | 400      | 2.8  |
| 13  | "   | SUS 304                 | "        | "     | 213    | 410      | 2.8  |
| 14  | "   | Ti                      | 22       | "     | 230    | 390      | 2.8  |
| 15  | "   | Ni/Cr/Fe (60/20/20)     | 20       | 230   | 241    | 340      | 3.0  |
| 16  | "   | Ni/Mo (70/30)           | 21       | "     | 222    | 330      | 3.0  |
| 17  | "   | Ti/Pd (99.85/0.15)      | 20       | "     | 213    | 310      | 2.9  |
| 18  | "   | Ti/Mo/Ni (98.9/0.3/0.8) | 20       | "     | 241    | 320      | 3.0  |
| 19  | "   | Ti/Cu (97.5/2.5)        | 19       | "     | 211    | 330      | 3.0  |

【0032】

\* 40 \* 【表2】

表1のつづき

| No. | 本発明 | 活物質 | 集電体種 (数字は合金組成)                | 集電体厚     | 熱処理温度 | サイクル特性 | 初期放電容量   | 作動電圧 |
|-----|-----|-----|-------------------------------|----------|-------|--------|----------|------|
| 20  |     | d   | Ti/Ta (95/5)                  | 30 $\mu$ | 230°C | 189回   | 300mAh/g | 3.0V |
| 21  | "   | "   | Ni/Cu/Fe/Mn (58/40/1/1)       | 10       | "     | 195    | 320      | 3.0  |
| 22  | "   | a   | Cu/Zn/Al/As (75.96/22/2/0.04) | 50       | 200   | 203    | 350      | 2.9  |
| 23  | "   | "   | Cu/Sn/P (93.9/6/0.1)          | 16       | "     | 190    | 410      | 2.9  |
| 24  | "   | d   | Cu/Ni 880/20                  | 43       | 250   | 214    | 310      | 3.0  |
| 25  | "   | "   | Cu/Ni/Fe/Mn (73/25/1/1)       | 15       | "     | 216    | 340      | 3.0  |
| 26  | "   | c   | Cu/Sn/Al/Si (91.9/7/1/0.1)    | 20       | 230   | 231    | 450      | 2.9  |
| 27  | "   | a   | Cu/Ni/Ti (80/18/2)            | 24       | 260   | 213    | 440      | 2.9  |
| 28  | "   | b   | Cu/Cr/Zr (98.8/1/0.2)         | 19       | 250   | 222    | 420      | 2.9  |
| 29  | "   | a   | SUS 316L                      | 19       | "     | 231    | 320      | 3.0  |
| 30  | "   | "   | Ti                            | 22       | "     | 210    | 320      | 2.9  |
| 31  | 比較例 | a   | Al                            | 20"      | "     | 14     | 450      | 2.9  |
| 32  | "   | b   | "                             | "        | "     | 18     | 420      | 2.9  |
| 33  | "   | c   | "                             | "        | "     | 21     | 450      | 2.9  |
| 34  | "   | d   | "                             | "        | "     | 19     | 340      | 3.0  |
| 35  | "   | e   | "                             | "        | "     | 13     | 310      | 3.0  |
| 36  | "   | a   | "                             | "        | 80    | 9      | 350      | 2.8  |
| 37  | "   | "   | "                             | "        | 50    | 8      | 340      | 2.8  |
| 38  | "   | "   | "                             | "        | 熱処理なし | 6      | 290      | 2.7  |
| 39  | "   | "   | "                             | 250      | 250   | 31     | 110      | 2.9  |
| 40  | "   | "   | "                             | "        | 80    | 23     | 90       | 2.8  |
| 41  | "   | "   | "                             | "        | 熱処理なし | 19     | 75       | 2.7  |

【0033】

【発明の効果】表1の結果から明らかな様に、銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金またはステンレス鋼から成る本発明の負極集電体を用いた電池は充放電サイクル特性が優れている。それに対し、負極集電体としてアルミニウムを使いまたは熱処理が100°C未満であったり、厚さが200 $\mu$ より大きい比較例の電池の充放電サイクル特性は著しく劣っている。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な円筒型電池の縦断面図である。

\* 富士写真フイルム株式会社

【符号の説明】

1. 負極
2. 正極
3. セパレータ
4. 電池缶
5. 電池蓋
6. ガスケット
7. 安全弁

\* 50

(10)

特開平6-333569

【図1】

